

## ИЗМЕНЕНИЕ АТОМНОЙ И МАГНИТНОЙ СТРУКТУР И ФАЗОВОГО СОСТАВА ПРИ ЗАМЕЩЕНИЯХ В СОЕДИНЕНИЯХ ТИПА ПИРРОТИНА

Селезнева Н.В.<sup>1</sup>, Губкин А.Ф.<sup>1,2</sup>, Волегов А.С.<sup>1</sup>, Казанцев В.А.<sup>2</sup>, Баранов Н.В.<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, ИЕНиМ, г. Екатеринбург, hope\_s@mail.ru

<sup>2</sup> Институт физики металлов УрО РАН, г. Екатеринбург

Природные сульфиды железа  $\text{Fe}_{1-z}\text{S}$  семейства пирротина ( $z = 0.05 - 0.125$ ) являются широко распространенными минералами. Характерной особенностью пирротина является наличие катионных вакансий, упорядочение которых приводит к образованию различных сверхструктур. При  $z = 0.125$  пирротин  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  обладает слоистой структурой типа NiAs с чередованием слоев атомов железа и серы и образованием сверхструктуры  $4\text{C} [(2\sqrt{3})\text{A} \times 2\text{A} \times 4\text{C}]$  с учетверенным периодом вдоль оси  $C$  по отношению к структуре NiAs,] или сверхструктурой  $3\text{C} [2\text{A} \times 3\text{C}]$  с утроенным параметром  $C$  ( $A$  и  $C$  являются параметрами решетки основной ячейки NiAs [Wang, 2005]). Пирротин  $\text{Fe}_7\text{S}_8$  является ферромагнетиком с температурой Кюри  $T_C = 315-325^\circ\text{C}$  [Powell, 2004]. Проведенные ранее исследования показали, что замещение атомов железа в пирротине другими 3d металлами может приводить к значительным изменениям кристаллической структуры и, соответственно, магнитных свойств [Baranov, 2015]. Вакансии в кристаллической структуре нестехиометрических пирротинов могут находиться как в упорядоченном, так и в разупорядоченном состоянии; при нагревании до критической температуры в них наблюдаются структурные фазовые переходы типа «порядок–беспорядок», связанные с разупорядочением вакансий в катионных слоях. Однозначное определение кристаллической структуры и магнитного состояния такого класса соединений возможно только при использовании комплексного подхода при изучении свойств, в том числе и данных нейтронографического эксперимента.

Целью настоящей работы является изучение влияния замещения атомов железа атомами 3d металлов на кристаллическую и магнитную структуры, а также физические свойства в соединениях типа пирротина.

Поликристаллические образцы  $\text{Fe}_{7-y}\text{M}_y\text{X}_8$ , где ( $\text{M} - \text{Ti}, \text{Co}$ ;  $\text{X} - \text{S}, \text{Se}$ ;  $y = 0 - 7$ ) были получены методом твердофазного ампульного синтеза в вакуумированных кварцевых ампулах по одностадийной методике при  $T = 800^\circ\text{C}$ . На последнем этапе синтеза образцы медленно охлаждались до комнатной температуры. Аттестация полученных образцов осуществлялась на дифрактометре Bruker D8 ADVANCE. Полевые и температурные зависимости намагниченности

образцов измерялись на СКВИД-магнитометре MPMS (QuantumDesign) в температурном интервале 2 - 370 К и в магнитных полях до 70 кЭ, а также с помощью вибромагнитометра Lake Shore VSM 7407 в температурном интервале 300 - 1000 К. Для определения магнитной структуры были проведены нейтронографические исследования на порошковых образцах в температурном интервале от 1.5 К до 300 К в институте Пауля Шеррера (Швейцария) на дифрактометре DMC.

В работе установлено, что, например, соединение  $\text{Fe}_4\text{Ti}_3\text{S}_8$  кристаллизуется в моноклинной кристаллической структуре  $P2_1/c$ , в которой слои без вакансий содержат больше атомов железа, чем атомов титана, в то время как в слоях с вакансиями больше катионных позиций занято атомами титана, чем атомами железа. По данным магнитных измерений соединение при комнатной температуре находится в парамагнитном состоянии. Согласно результатам нейтронографического эксперимента для  $\text{Fe}_4\text{Ti}_3\text{S}_8$  свойственен коллинеарный ферромагнетизм во всем интервале температур ниже температуры магнитного упорядочения  $T_N = 205\text{ К}$  с волновым вектором  $k = 0$ . Для этого волнового вектора проведен симметричный анализ в программе BasIreps и получен набор базисных функций. Уточнение проводилось в программе FullProf. Анализ нейтронограмм, полученных ниже температуры Нееля, показал, что они хорошо описываются (с фактором сходимости  $R_{\text{mag}} \sim 3\%$ ) в предположении о возникновении в этом соединении скошенной ферромагнитной структуры, в которой направления магнитных моментов не строго перпендикулярны слоям. Кроме этого, из-за существования двух структурно-неэквивалентных позиций  $4g$  (Fe1) и  $2e$  (Fe2), занимаемых атомами железа, локальные магнитные моменты Fe в этих позициях существенно различаются по величине и возрастают при понижении температуры. При  $T = 1.5\text{ К}$  для атомов Fe1 были получены следующие значения проекций магнитных моментов железа:  $\mu_a = (1.58 \pm 0.07) \mu_B$ ;  $\mu_b = 0$ ;  $\mu_c = (2.66 \pm 0.05) \mu_B$ , полный момент,  $\mu_{\text{tot}} = (2.39 \pm 0.05) \mu_B$ ; в то время как для атомов Fe2:  $m_a = (0.46 \pm 0.07) \mu_B$ ;  $m_b = 0$ ;  $\mu_c = (3.08 \pm 0.05) \mu_B$ , полный момент,  $\mu_{\text{tot}} = (2.9 \pm 0.05) \mu_B$ . Магнитные мо-

менты атомов Fe1 располагаются в  $ac$  – плоскости и расположены под углом  $\varphi$  (Fe1)  $\approx 64.9 \pm 0.5^\circ$  к плоскости параллельной слоям, а для магнитных моментов атомов Fe2 угол  $\varphi$ (Fe2) составляет  $\approx 80.8 \pm 0.5^\circ$ . Полученные значения магнитных моментов ниже спинового значения  $4\mu_B$  при  $g = 2$ , которое можно ожидать для иона  $Fe^{2+}$ , исходя из модели локализованных моментов. Заниженное значение  $\mu_{Fe}$ , по-видимому, является следствием участия  $3d$  электронов внедренных атомов железа в образовании ковалентно-подобных связей и гибридизации с  $3d$  состояниями Ti и  $4p$  состояниями селена.

Полученные нами данные для  $Fe_4Ti_3S_8$  коррелируют с нашими предыдущими исследованиями для соединений  $Fe_{0.5}TiS_2$  и  $Fe_{0.5}TiSe_2$ , кристаллическая структура которых также является моноклинной и описывается пространственной группой  $I12/m1$ . Было показано, что они являются антиферромагнетиками со скошенными магнитными структурами [Gubkin, 2014]. Существенным отличием, с нашей точки зрения, является наличие в соединении  $Fe_4Ti_3S_8$  атомов железа с разными магнитными моментами. Вероятно, это связано с их разным локальным окружением, так как атомы Fe1 находятся в полностью заполненном слое, а в окружении атомов Fe2 помимо атомов титана расположены еще и вакансии. Учитывая тот факт, что орбитальный момент ионов  $Fe^{2+}$  в соединениях типа  $Fe_7X_8$  заморожен не полностью, можно предположить, что наблюдаемое различие в ориентации магнитных моментов относительно плоскости слоев, определяется конкуренцией обменных взаимодействий и влиянием локального кристаллического поля. Наряду с характеристиками магнитной структуры из нейтронографических данных получены темпе-

ратурные зависимости параметров решетки и длины связей. В работе проведен сравнительный анализ магнитных структур при замещении атомов железа атомами титана и кобальта.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 3.2916.2017/4.6), РФФИ (проекты 16-02-00480 и 16-03-00733).*

## ЛИТЕРАТУРА

1. Baranov N.V., Ibrahim P.N.G., Selezneva N.V., Gubkin A.F., Volegov A.S., Shishkin D.A., Keller L., Sheptyakov D. and Sherstobitova E.A. Layer-preferential substitutions and magnetic properties of pyrrhotite-type  $Fe_{7-y}M_yX_8$  chalcogenides ( $X = S, Se$ ;  $M = Ti, Co$ ) // Journal of Physics: Condensed Matter. 2015. Vol.27. P. 286003.
2. Gubkin A.F., Sherokalova E.M., Keller L., Selezneva N.V., Proshkin A.V., Proskurina E.P., Baranov N.V. Effects of S–Se substitution and magnetic field on magnetic order in  $Fe_{0.5}Ti(S, Se)_2$  layered compounds // Journal of Alloys and Compounds. 2014. Vol.616. P. 148–154.
3. Powell A.V., Vaqueiro P., Knight K.S., Chapon L.C., Sanchez R.D. Structure and magnetism in synthetic pyrrhotite  $Fe_7S_8$ : a powder neutron-diffraction study // Phys. Rev. Serie 3.B - Condensed Matter 70. 2004. P.014415-1 - 014415-12.
4. Wang H., Salveson I. A review on the mineral chemistry of the non-stoichiometric iron sulphide,  $Fe_{1-x}S$  ( $0 \leq x \leq 0.125$ ): polymorphs, phase relations and transitions, electronic and magnetic structures // Phase Transitions. Vol. 78. N. 7–8, 2005, P. 547–567.